

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Doc. 1-1 on ss 10 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# **Synthetic layered silicate for detergent compsns. co-builder - contg. magnesium, alkali and aluminium, having smectite-like crystal phase and reduced swelling capacity**

**Patent Number : EP-209840**

*International patents classification : C01B-033/40 C01B-033/20 C11D-003/12*

**• Abstract :**

EP-209840 A New synthetic, finely-divided, water-insol. layered silicates having a smectite-like crystal phase, but increased amts. of bonded alkali and silicate and a highly reduced swelling capacity w.r.t. pure layered silicates of this type, have the oxide summation formula  $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$ , (I). In (I)  $M=Na$ , opt. together with  $Li$ , provided that the molar ratio  $Na/Li$  is at least 2;  $a=0.05-0.4$ ,  $(0.15-0.3)$ ;  $b=0-0.3$   $(0-0.1)$ ;  $c=1.2-2$   $(1.3-1.5)$ ;  $n=0.3-3$  (where  $n$  is the water bonded in the crystal phase), and the ratio  $a/b$  is pref. at least 3. Detergent, and cleansing compsns. contg. synthetic zeolites in the builder system are claimed.

USE - (I) are used as detergent raw materials in detergents-and cleansing compsns., esp. textile-detergents. Detergent and cleansing compsns. based on synthetic surfactants and a builder system, contain finely-divided, crystalline, synthetic aluminosilicates or zeolite-type or a phosphate, together with co-builders, consisting at least partly of (I), for increasing the prim. and/or sec. washing-powder. (0/0)

EP-209840 B New synthetic, finely-divided, water-insol. layered silicates having a smectite-like crystal phase, but increased amts. of bonded alkali and silicate and a highly reduced swelling capacity w.r.t. pure layered silicates of this type, have the oxide summation formula  $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$ , (I). In (I)  $M=Na$ , opt. together with  $Li$ , provided that the molar ratio  $Na/Li$  is at least 2;  $a=0.05-0.4$ ,  $(0.15-0.3)$ ;  $b=0-0.3$   $(0-0.1)$ ;  $c=1.2-2$   $(1.3-1.5)$ ;  $n=0.3-3$  (where  $n$  is the water bonded in the crystal phase), and the ratio  $a/b$  is pref. at least 3. Detergent, and cleansing compsns. contg. synthetic zeolites in the builder system are claimed.

USE - (I) are used as detergent raw materials in detergents-and cleansing compsns., esp. textile-detergents. Detergent and cleansing compsns. based on synthetic surfactants and a builder system, contain finely-divided, crystalline, synthetic aluminosilicates or zeolite-type or a phosphate, together with co-builders, consisting at least partly of (I), for increasing the prim. and/or sec. washing-powder. (66pp Dwg.No.0/0)

EP-209840 B Synthetic, finely divided, water-insoluble layer silicates having a smectite-like crystal phase, but increased contents of bound alkali and silicate and a distinctly reduced swelling power  $V_s/V$  in aqueous suspension (determined at the quotient of the sediment volume ( $V_s$ )/total volume ( $V$ ) after preliminary treatment with excess soda solution, careful washing and 20 hours after suspension in 9 parts by weight water/1 part by weight layer silicate) of less than 0.6 by comparison with pure layer silicates of this type, with the following oxide summation formula  $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$  in which  $M$  represents sodium, optionally together with lithium, with the proviso that the molar ratio of sodium to lithium is at least 2, and in which the parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $n$  each represent a number in the following ranges:  $a = 0.05$  to  $0.4$   $b = 0$  to  $0.3$   $c = 1.2$  to  $2.0$   $n = 0.3$  to  $3.0$   $n$  standing for the water bound in the crystal phase. (41pp)

US4737306 A Novel synthetic finely-divided water-insoluble layered silicate has a mixed crystal syst. contg. a smectic-like crystal phase which is irregularly permeated by crystalline sodium polysilicate, and the oxide summation formula  $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$ .  $M$  is  $Na$ , or a  $Na/Li$  mixt. in mol. ratio 2 or more;  $n$  is  $0.3-3.0$ ;  $a$  is  $0.05-0.4$ ;  $b$  is  $0-0.3$ ; and  $c$  is  $1.2-2.0$ . Layered silicate has swelling power ( $V_s/V$ ) less than 0.6, where  $V_s$  is sediment vol., and  $V$  is total vol. of silicate in aq. suspension.

USE - As builder constituent of low-phosphate and phosphate-free laundry detergents contg. synthetic surfactants. (17pp)

**• Publication data :**

Patent Family : EP-209840 A 19870128 DW1987-04 Ger 66p \*  
AP: 1986EP-0109717 19860716 DSR: AT BE CH DE FR GB IT  
LI NL

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : UPADEK H; VONRYBINSK W; WICHELHAUS W

**DE3526405**

A 19870205 DW1987-06 AP:

1985DE-3526405 19850724

JP62027320 A 19870205 DW1987-11 AP: 1986JP-0175472

19860724

US4737306 A 19880412 DW1988-17 17p AP: 1986US-0883256

19860708

ES2000762 A 19880316 DW1989-18 AP: 1986ES-0000617

19860724

EP-209840 B 19920102 DW1992-02 DSR: AT BE CH DE FR

GB IT LI NL

DE3683205 G 19920213 DW1992-08

JP96018817 B2 19960228 DW1996-13 C01B-033/40 20p FD:

Based on JP62027320 AP: 1986JP-0175472 19860724

Priority n° : 1985DE-3526405 19850724

Covered countries : 12

Publications count : 8

Cited patents : FR1565348; FR2189491; FR2206272;

JP58181718; US3844978; US3844979 I.Jnl.Ref; A3...8802; No-

SR.Pub

**• Accession codes :**

Accession N° : 1987-023182 [04]

Sec. Acc. n° CPI : C1987-009614

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-B03 D11-B11

E31-P02C E31-P05B

Derwent Classes : D25 E33

**• Update codes :**

Basic update code :1987-04

Equiv. update code :1987-06; 1987-11;

1988-17; 1989-18; 1992-02; 1992-08; 1996-

13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 35 26 405 A 1

⑤① Int. Cl. 4:  
C 01 B 33/26  
C 11 D 3/12

②① Aktenzeichen: P 35 26 405.5  
②② Anmeldetag: 24. 7. 85  
②③ Offenlegungstag: 5. 2. 87

*Schöndorfer*

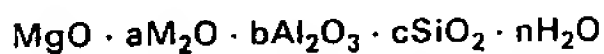
DE 35 26 405 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Wichelhaus, Winfried, Dr., 4020 Mettmann, DE;  
Rybinski, Wolfgang von, Dr., 4000 Düsseldorf, DE;  
Upadek, Horst, Dr., 4030 Ratingen, DE

⑤④ Schichtsilikate mit beschränktem Quellvermögen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln

Synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich verringertem Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



worin M für Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin a, b, c und n jeweils eine Zahl in den Bereichen

a = 0,05 bis 0,4;

b = 0 bis 0,3;

c = 1,2 bis 2,0;

n = 0,3 bis 3,0

bedeuten und dabei n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht.

DE 35 26 405 A 1

## Patentansprüche

1. Synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich verringertem Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



worin M für Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $n$  jeweils eine Zahl in den Bereichen

$a = 0,05$  bis  $0,4$ ;  
 $b = 0$  bis  $0,3$ ;  
 $c = 1,2$  bis  $2,0$ ;  
 $n = 0,3$  bis  $3,0$

bedeuten und dabei  $n$  für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht.

2. Synthetische Schichtsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  in den folgenden Bereichen liegen:

$a = 0,15$  bis  $0,30$ ;  
 $b = 0$  bis  $0,10$ ;  
 $c = 1,3$  bis  $1,5$

wobei vorzugsweise das Verhältnis  $a/b$  gleich oder größer 3 ist.

3. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Suspension in Wasser ( $16^\circ\text{dH}$ , Raumtemperatur) ein Quellvermögen — bestimmt als Quotient des Sedimentvolumens ( $V_s$ ) / Gesamtvolumen ( $V$ ) nach vorheriger Behandlung mit überschüssiger Sodalösung, sorgfältigem Waschen und 20 Stunden nach Aufschlammung in 9 Gewichtsteilen Wasser / ein Gewichtsteil Schichtsilikat — von  $V_s/V$  kleiner als 0,6, insbesondere kleiner als 0,4 besitzen.

4. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mischkristallin ausgebildet sind und dabei strukturbestimmende saponit- und/oder hectoritähnliche Kristallphasen aufweisen, welche in unregelmäßiger Anordnung mit kristallinem Alkalipolysilikat durchsetzt sind.

5. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkristallsysteme der Strukturformel



entsprechen, worin gilt

$x$	$= 0 - 0,3$	bevorzugt:	$0 - 0,1$
$y$	$= 0 - 0,5$		$0 - 0,4$
$x+y$	$= 0,1 - 0,5$		$0,2 - 0,4$
$z$	$= 1 - 22$		$1 - 14$
$m$	$= 0,1 - 0,5$		$0,1 - 0,3$
$n$	$= 0 - 8$		$2 - 6$

6. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie überschüssiges, nicht in die Kristallstruktur eingebundenes Alkali, insbesondere Natriumhydroxid oder Soda, enthalten und/oder in inniger Abmischung mit insbesondere wasserlöslichen Salzen, vorzugsweise Alkalisulfaten und/oder -carbonaten vorliegen.

7. Verfahren zur Herstellung von synthetischen feinteiligen Schichtsilikaten mit smectitähnlicher Kristallphase nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliches Natriumsilikat mit Oxiden, Hydroxiden oder wasserlöslichen Salzen von Magnesium sowie Aluminium und/oder Lithium in den Molverhältnissen des herzustellenden mischkristallinen Schichtsilikats in wäßriger Lösung beziehungsweise Aufschlammung bei  $150$  bis  $250^\circ\text{C}$  unter Eigendruck für 1 bis 20 Stunden der hydrothermalen Umsetzung unterwirft.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkaliüberschuß arbeitet und dabei insbesondere Natriumhydroxid und/oder Soda als Überschußalkali einsetzt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man unter intensivem Rühren der Reaktionsmischung arbeitet.

10. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von  $170$  bis  $200^\circ\text{C}$ , insbesondere im Bereich von  $170$  bis  $190^\circ\text{C}$  und bei einer Verfahrensdauer von 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise von 4 bis 6 Stunden arbeitet.

11. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines wasserarmen Reaktionsproduktes, das als ganzes ohne Abtrennung der Mutterlauge der Weiterverarbeitung zugeführt werden kann, mit Wassermengen im Bereich von 50 bis 100 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , bezogen auf die wasserfreie Oxidformel



mit den im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen für M, a, b und c arbeitet.

12. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase nach Ansprüchen 1 bis 6 als Waschmittelrohstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln.

13. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt aus der Verfahrensstufe der hydrothermalen Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate vor dem Einbringen in Wasch- und Reinigungsmittel nach einer der folgenden Methoden aufbereitet sind:

a) Abtrennen der Mutterlauge und Waschen des Rückstandes

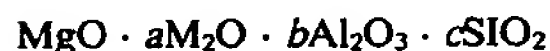
b) Abtrennen der Mutterlauge

c) ohne Abtrennen der Mutterlauge

14. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge nach (a) durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt wird und anschließend der Rückstand so lange gewaschen wird, bis das Reaktionsprodukt vollständig von wasserlöslichen Anteilen befreit ist.

15. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge nach (b) durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt wird.

16. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt, das nach (c) als ganzes ohne Abtrennen der Mutterlauge der Weiterverarbeitung zugeführt werden kann, bezogen auf die wasserfreie Formel



mit den im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen M, a, b und c, einen Wasseranteil von 50—100 Mole H<sub>2</sub>O enthält.

17. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis synthetischer Tenside und eines Buildersystems dafür, enthaltend als wesentliche Komponente feinteilige, kristalline, synthetische Alumosilikate vom Zeolith-Typ zusammen mit Co-Buildern zur Steigerung der Primär- und/oder Sekundärwaschkraft, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Builder wenigstens anteilsweise synthetische Schichtsilikate mit deutlich verringertem Quellvermögen nach Ansprüchen 1 bis 6 enthalten.

18. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zeolith NaA als Hauptbuilderbestandteil, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, und die synthetischen Schichtsilikate mit deutlich verringertem Quellvermögen in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% — jeweils bezogen auf Waschmittel-Gesamtgewicht — enthalten.

19. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis synthetischer Tenside und eines Buildersystems dafür, enthaltend Phosphatbuilder in Kombination mit Co-Buildern zur Steigerung der Primär- und/oder Sekundärwaschkraft, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Builder wenigstens anteilsweise synthetische Schichtsilikate mit deutlich reduziertem Quellvermögen nach Ansprüchen 1 bis 6 enthalten.

20. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphatbuilder in Mengen von 20 bis 25 Gew.-% und synthetische Schichtsilikate mit reduziertem Quellvermögen in Mengen von 5—20 Gew.-% — jeweils bezogen auf Waschmittel-Gesamtgewicht — enthalten.

21. Heterogene anorganische Builder-Kombinationen für synthetische Tenside enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis eines Gemisches von feinkristallinen, synthetischen Alumosilikaten vom Zeolith-Typ und feinteiligen, synthetischen Schichtsilikaten vom Smectit-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß als synthetische Schichtsilikate mischkristalline Agglomerate vorliegen, die saponit- und/oder hectoritähnliche Kristallphasen, durchsetzt mit kristallinen Polysilikatphasen, aufweisen, wobei diese mischkristallinen Agglomerate ein deutlich verringertes Quellvermögen im Vergleich zum Quellvermögen des reinen Saponits, beziehungsweise des reinen Hectorits aufweisen.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, die sich gegenüber den bekannten natürlichen und synthetischen Schichtsilikaten auf Smectitbasis — insbesondere Montmorillonit, Hectorit und Saponit — durch ein deutlich verringertes Quellvermögen in wäßriger Suspension auszeichnen. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser smectitähnlichen Schichtsilikate und ihre Verwendung als umweltfreundliche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in ihrer Funktion als Builderbestandteil für phosphatarme und phosphatfreie synthetische Tenside enthaltende Textilwaschmittel.

### Zum Stand der Technik

Der Ersatz der Phosphatbuilder — insbesondere Natriumpolyphosphat (STP) — in synthetische Tenside enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln ist z. B. in der grundlegenden DE-AS 24 12 837 beschrieben. In der Praxis hat sich insbesondere auf dem Gebiet der heutigen Textilwaschmittel Zeolith NaA als vollwertiger Ersatz für das noch vor einem Jahrzehnt nahezu ausschließlich als Waschmittelbuilder benutzte STP erwiesen. Schon frühzeitig ist dabei auch die gemeinsame Verwendung solcher synthetischer, kristalliner, nicht quellender Alumosilikate vom Zeolith-Typ in Abmischung mit wasserunlöslichen, quellfähigen Magnesium- und/oder Alumini-



umsilikaten von der Art Bentonit, Montmorillonit, Hectorit oder Saponit vorgeschlagen worden. So schildert die DE-AS 25 27 388 pumpfähige, in ihrer Stabilität verbesserte, wäßrige Suspensionen von beispielsweise Zeolith A, die als dispergierend wirkenden Bestandteil stark quellfähige Schichtsilikate mit Smectitstruktur der zuvor genannten Art enthalten.

Zahlreiche Vorschläge in Literatur und Praxis beschäftigen sich mit dem teilweisen oder vollständigen Ersatz des aus ökologischen Gründen unerwünschten STP-Builders in Textilwaschmitteln durch Systeme auf Basis synthetischer, kristalliner, nichtquellender Zeolithe, insbesondere auf Basis von Zeolith NaA. Es hat sich dabei die Praxis herausgebildet, zusammen mit dem unlöslichen kristallinen Zeolith als Hauptbuilderbestandteil sogenannte Co-Bilder in geringen Mengen mitzuverwenden. Diese Co-Bilder sind in der Regel lösliche Komponenten, die befähigt sind, Calcium und/oder Magnesiumionen komplex zu binden, aus festen Verschmutzungen auf der Wäsche entsprechende Erdalkalitionen herauszubringen und damit sowohl die Primär- als auch die Sekundärwaschkraft gegenüber den co-builderfreien Waschmittelgemischen deutlich zu verbessern. Als Primärwaschkraft wird dabei insbesondere das Ausmaß der Aufhellung durch ein- oder mehrmaliges Waschen von angesetzten Testmaterialien unter Standardbedingungen verstanden. Die Sekundärwaschkraft bezieht sich u. a. auf das Ausmaß der Vergrauung und der Inkrustation an der Textilfaser nach wiederholter Wäsche unter Standardbedingungen, beispielsweise nach 25 oder nach 50 Waschvorgängen mit dem jeweils ausgewählten Waschmittel.

Für STP-freie Waschmittel auf Basis synthetischer Tenside und Zeolith A als Hauptbuilderbestandteil hat sich heute z. B. die Verwendung von Nitrilotriessigsäuresalzen (NTA) und/oder Polyphosphonsäuresalzen, wie entsprechende Salze der Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP), als Co-Bilder-Bestandteil eingebürgert. Zwar werden diese Co-Bilder aufgrund ihrer hohen Wirksamkeit nur in geringen Mengen im Waschmittel mitverwendet — in der Regel wenige Prozent — gleichwohl erscheint es heute im Licht erhöhter ökologischer Anforderungen und insbesondere im Sinne des Gewässerschutzes wünschenswert, auch noch diese geringen Anteile zugunsten anderer Komponenten vergleichbarer Wirkung vollständig oder wenigstens teilweise zu ersetzen. In Praxis und Literatur bekannte Co-Bilder dieser Art sind beispielsweise organische makromolekulare, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Polymerverbindungen, wie sie ebenfalls beispielsweise bereits in der DE-AS 25 27 388 beschrieben sind.

Die Mitverwendung von stark quellfähigen, feinteiligen Schichtsilikaten in Waschmitteln ist seit vielen Jahrzehnten bekannt. Natürliche und/oder synthetische kristalline Smectite mit stark quellfähiger Schichtstruktur sind in verschiedenstem Zusammenhang als Bestandteil von Textilwaschmitteln vorgeschlagen worden. Natürlicher Bentonit beispielsweise ist als Waschmittel bzw. Waschmittelerersatz immer wieder vorgeschlagen worden. Entsprechende synthetische oder halbsynthetische, wasserunlösliche, feinteilige Schichtsilikate mit Smectitstruktur und insbesondere entsprechende Hectorite, Saponite und Montmorillonite sind heute bekannte Handelsprodukte für zahlreiche Anwendungsgebiete.

Stets spielt hier die hohe Quellfähigkeit eine entscheidende Rolle, die auf die Fähigkeit der hier betroffenen Klasse von Schichtsilikaten zurückgeht, Wasser und/oder organische, kationische Verbindungen unter Aufweitung der Schichtabstände in das Kristallgitter einlagern zu können. Die Verwendung solcher Materialien im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln geht insbesondere auf zwei Ansätze zurück: Es ist bekannt, daß sich quellfähige Schichtsilikate und insbesondere Montmorillonit, Hectorit und Saponit in der Natriumform auf Textilfasern in dünner Schicht ablagern und damit die Weichheit und den Griff des gewaschenen Textils beeinflussen. Auf diese Weise ist versucht worden, Waschen und Weichmachen von Textilien in einem Vorgang zu verbinden. Diese an sich altbekannte Möglichkeit wird in jüngerer Zeit beispielsweise wieder aufgegriffen im Rahmen der Lehre der DE-PS 23 34 899.

Der bekannten Mitverwendung von stark quellenden Tonen mit smectitartiger Schichtstruktur, insbesondere Bentonit, zusammen mit feinkristallinen synthetischen Zeolithen als Builder in Waschmitteln auf Basis von synthetischen Tensiden, liegt nach neueren Vorschlägen eine andere Überlegung zu Grunde: die kristallinen Alumosilikate sollen in der Waschflotte in kürzester Zeit zur Suspension der gewünschten feinsten Primärteilchen zerfallen. Wenn bei der Herstellung der Waschmittel und/oder Waschmittel-Builderkomponenten Bedingungen eingesetzt worden sind, die zur Zusammenballung der feinen Zeolithteilchen zu nur schwer aufsprengbaren Agglomeraten führen, dann führt die innige Einmischung der stark quellfähigen Smectit-Tone in ein solches Zeolithmaterial zur erwünschten Sprengwirkung in der Waschmittelflotte und damit zum raschen Zerfall der unlöslichen Anteile des Waschmittelgemisches in die angestrebte feinstteilige Form.

#### Die Aufgabe der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung knüpft an das geschilderte Bedürfnis an, möglichst umweltneutrale Bestandteile für Buildersysteme zum vollständigen oder teilweisen Ersatz von STP auf Basis von unlöslichen feinstteiligen synthetischen kristallinen Zeolithmaterialien und insbesondere auf Basis von Zeolith NaA zu entwickeln, die die Mitverwendung bisher eingesetzter Co-Bilder — insbesondere NTA und/oder Polyphosphonsäuresalz — wenigstens weitgehend überflüssig machen, wobei gleichwohl eine gute Primär- und/oder Sekundärwaschkraft des Waschmittelgemisches im Sinne der heutigen hohen Anforderungen gesichert sein soll.

#### Die Lehre der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Feststellung aus, daß bestimmte Schichtsilikatverbindungen mit smectitähnlicher Gitterstruktur — die jedoch mit der Struktur der bekannten vergleichbaren Schichtsilikate des Smectittyps nicht identisch ist — besonders geeignet sind, die technische Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe zu ermöglichen. Überraschenderweise sind es gerade die im folgenden geschilderten



Schichtsilikate mit smectitartiger Kristallstruktur, jedoch einem vergleichsweise deutlich verringerten Quellvermögen in Wasser, die zur Lösung der gestellten Aufgabe führen.

### Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechende in einer ersten Ausführungsform synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich reduzierten Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



worin M für Natrium oder für Mischungen von Natrium und Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis von Natrium : Lithium wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $n$  jeweils eine Zahl in den folgenden Bereichen bedeuten

$$a = 0,05 \text{ bis } 0,4$$

$$b = 0 \text{ bis } 0,3$$

$$c = 1,2 \text{ bis } 2,0$$

$$n = 0,3 \text{ bis } 3,0$$

Dabei steht in dieser Oxidsummenformel der Wassergehalt  $n\text{H}_2\text{O}$  für das in der Kristallphase gebundene Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist in weiteren im nachfolgenden geschilderten Ausführungsformen das Verfahren zur Herstellung der hier geschilderten neuen synthetischen Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und deutlich reduziertem Quellvermögen in wäßriger Suspension und die Verwendung dieser neuen nicht oder nur schwach quellenden Schichtsilikate als Mischungsbestandteil in Builder-Kompositionen für phosphatarmer und phosphatfreie Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis synthetischer Tenside beziehungsweise als Co-Builder zusammen mit feinteiligen kristallinen Zeolithen und insbesondere Zeolith NaA in insbesondere STP-freien Textilwaschmitteln.

Nachfolgend werden zunächst die neuen wasserunlöslichen und nur beschränkt quellfähigen Schichtsilikate beschrieben.

### Die neuen wasserunlöslichen Schichtsilikate mit deutlich reduziertem Quellvermögen in Wasser

Die neuen erfindungsgemäßen synthetischen, wasserunlöslichen, feinstteiligen Tonmineralien sind als Schichtsilikate anzusprechen, die Strukturmerkmale glimmerartiger Schichtsilikate aufweisen, allerdings mit einer Fehlordnung bezüglich der Verknüpfung benachbarter Schichten. Eine Strukturformel, wie sie gewöhnlich für Tonminerale in idealisierter Form angegeben wird, läßt sich für die erfindungsgemäßen Schichtsilikate nur unter zusätzlichen Annahmen aufstellen.

Struktur und Reflexlagen von Smectiten werden in der Literatur ausführlich beschrieben, beispielsweise von G. W. Brindley und G. Brown in "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification", Mineral. Soc., London (1980), S. 305 ff. Danach besitzen Smectite vier charakteristische Reflexe, die in folgenden Bereichen der Gitterabstände  $d$  liegen:

$$9,6 - 15,5 \text{ \AA (je nach H}_2\text{O-Gehalt)}$$

$$4,45 - 4,66 \text{ \AA}$$

$$2,55 - 2,60 \text{ \AA}$$

$$1,49 - 1,54 \text{ \AA}$$

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen der erfindungsgemäßen Schichtsilikate geht hervor, daß diese mit den Smectiten strukturell verwandt sind. So liegen beispielsweise die Maxima der Reflexe des erfindungsgemäßen Schichtsilikats 1 bei  $d(\text{\AA})$  13,4; 4,5; 2,57 und 1,535.

Die chemische Zusammensetzung der neuen Verbindungen weist allerdings mehr  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  auf als die zugehörigen Smectite Saponit beziehungsweise Hectorit. Es ist anzunehmen, daß die erfindungsgemäßen Schichtsilikate neben dem für glimmerartige Verbindungen dieser Art typischen Schichtverband Baueinheiten von eingelagerten Natriumsilikaten enthalten. Der Schluß liegt nahe, daß es sich hierbei um Natrium-Polysilikate, insbesondere um solche mit Schichtstruktur handelt, d. h. um sogenannte Natrium-Phyllosilikate. Verbindungen dieser Art sind in der Literatur beschrieben, vergleiche R. K. ILER "The Chemistry of Silica" 158—160, J. Wiley + Sons, New York, 1979.

Solche Natriumpolysilikate mit Schichtstruktur kommen in der Natur vor, sie lassen sich aber auch synthetisch gewinnen. Die Synthesebedingungen für solche Natriumpolysilikate und Smectite sind ähnlich. Die Kristallisation der erfindungsgemäßen Schichtsilikate kann vermutlich auf Grund von Struktur- und Synthese-Aspekten als Mischkristallbildung verstanden werden, bei der Natriumpolysilikat in Smectit eingelagert wird. Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ist zu entnehmen, daß eine solche Einlagerung nicht regelmäßig erfolgt sondern in den Kristalliten zu Fehlordnungen führt. Eine kristallographische Charakterisierung durch Gitterkonstanten, die eine Elementarzelle beschreiben, ist somit nicht möglich.

Die Zusammensetzung der synthetischen Schichtsilikate der Erfindung läßt sich durch die bereits zitierte

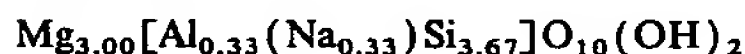
oxidische Summenformel



ausdrücken, in der die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $n$  eine Zahl in den weiter oben angegebenen breitesten Bereichen darstellen und M Natrium oder ein Gemisch von Natrium und Lithium mit überwiegendem Natriumgehalt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  jeweils eine Zahl innerhalb der folgenden Bereiche

$$\begin{aligned} a &= 0,15 \text{ bis } 0,30 \\ b &= 0 \text{ bis } 0,10 \\ c &= 1,3 \text{ bis } 1,5 \end{aligned}$$

Es ist weiterhin bevorzugt, daß das Verhältnis von  $a/b$  gleich oder größer als 3 und insbesondere gleich oder größer als 4 ist. Als besonders interessant hat sich beispielsweise ein synthetisches Schichtsilikat mit deutlich reduziertem Quellvermögen erwiesen, das — ohne Berücksichtigung seines gebundenen Wassers — durch die oxidische Summenformel  $\text{MgO} \cdot 0,25 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,42 \cdot \text{SiO}_2$  gekennzeichnet ist. Die Röntgenstrukturanalyse läßt saponitartige Anteile erkennen. In seiner Zusammensetzung weicht dieses erfindungsgemäße Produkt jedoch deutlich von Saponit ab. Für diesen wird bekanntlich in der Literatur (Kirk-Othmer 1979, Vol. 6, 198) die Formel



angegeben. Bezogen auf die zuvor genannte oxidische Formel errechnen sich daraus für die relativen Molzahlen die folgenden Werte, die in der nachfolgenden Zusammenstellung mit dem hier diskutierten speziellen Beispiel für die erfindungsgemäßen Schichtsilikate verglichen sind:

	Saponit	erfindungsgemäßes Produkt
a	0.055	0.25
b	0.055	0.05
c	1.22	1.42

Als synthetische Smectite im Sinne der Erfindung kommen auf Grund der gewählten chemischen Zusammensetzung saponit- und hectoritähnliche Phasen in Frage. Das Mischkristallsystem sollte demnach mit der Strukturformel



zu beschreiben sein, wobei der erste Formelteil den Smectit und der zweite das Natriumpolysilikat charakterisiert. Beide Komponenten bilden eine Phase, in der der Smectit strukturbestimmend ist. Die Variablen können dabei folgende Zahlenwerte annehmen:

x	= 0 - 0.3	bevorzugt:	0 - 0.1
y	= 0 - 0.5		0 - 0.4
x + y	= 0.1 - 0.5		0.2 - 0.4
z	= 1 - 22		1 - 14
m	= 0.1 - 0.5		0.1 - 0.3
n	= 0 - 8		2 - 6

Die von den reinen Smectiten deutlich abweichende Zusammensetzung der erfindungsgemäßen synthetischen Schichtsilikate und die damit in Zusammenhang stehende Fehlordnung im Kristallverbund führt zu Änderungen in einer Reihe von für Schichtsilikate an sich typischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Quellfähigkeit und damit den Gelbildungseigenschaften, aber auch im Austauschvermögen.

Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Alkalioxidgehalte aus. Diese Gehalte sind jedoch — im sauber gewaschenen Material — nicht durch freies Alkali bedingt. Sie lassen sich durch weiteres Auswaschen mit Wasser nicht reduzieren. Die Natriumionen sind nur zum Teil gegen andere Ionen austauschbar. Zur Bestimmung des Austauschvermögens, vergleiche beispielsweise die von Grimshaw in "The Chemistry and Physics of Clays" 264 — 265, E. Benn Ltd., London (1971) beschriebenen Methoden. In den für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln besonders geeigneten synthetischen Schichtsilikaten im erfindungsgemäßen Sinne werden gegebenenfalls weniger als die Hälfte der insgesamt vorhandenen Natriumionen gegen Ammoniumionen ausgetauscht. Die Austauschkapazität dieser Schichtsilikate der Erfindung liegt damit unter der von natürlichen Saponiten und anderen Smectiten, wenn auch durchaus noch ein an sich beachtliches Austauschvermögen festzustellen ist.

Bedeutungsvoller sind für die Definition der erfindungsgemäßen Schichtsilikate die Veränderungen in den Gelbildungseigenschaften. Durch die Mischkristallbildung wird gegenüber den natürlichen und synthetischen Smectiten (Bentonit, Hectorit, Saponit) ein anderes Eigenschaftsbild erzeugt. Die erfindungsgemäßen Schichtsi-

likate quellen nicht oder nur sehr wenig. Sie können daher beispielsweise keine langkettigen Tenside — zum Beispiel Reste von kationischen oder nichtionischen Tensiden — einlagern und auch keine Gele bilden, wie es für die genannten reinen Smectite bekannt ist. Diese Funktionen werden durch den Einbau der Natriumpolysilikate blockiert. Dagegen bleibt das Kationenaustauschvermögen für kleine Ionen (zum Beispiel  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ) — soweit es überhaupt vorhanden ist — weitgehend erhalten.

Zur Bestimmung der Gelbildungseigenschaften wurde ein Sedimentationstest entwickelt, der durch vorgeschaltete Aufbereitungsmaßnahmen andere Einflüsse als die Struktureinflüsse auf die Gelbildung ausschließt. Solche unerwünschten Einflüsse sind entweder zu hohe Elektrolytgehalte — und das heißt anhaftende, nicht abgetrennte Fremdsalze — oder eine nicht ausreichende Aktivierung mit Na-Ionen.

Die Beurteilung der Gelbildungseigenschaften eines vorgegebenen Materials ist mittels des nachfolgend beschriebenen Sedimentationstestes möglich, der schrittweise auch die zuvor beschriebenen Fehlerquellen ausschaltet.

#### Sedimentationstest

a) In einem Becher werden 90 ml Leitungswasser mit 16° dH vorgelegt und unter kräftigem Rühren 10 g Schichtsilikat in kleinen Portionen eingetragen. Danach wird 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt.

Die Suspension wird danach in einen Meßzylinder gefüllt und stehengelassen. Während der Standzeit wird der Meßzylinder mit einer Folie abgedeckt. Nach 20 h wird der Quotient aus dem Sedimentvolumen  $V_s$  und Gesamtvolumen  $V$  ermittelt.

Geräte:

Becher: 250 ml, Durchmesser 70 mm

Rührer: dreiflügeliger Propellerrührer, Durchmesser 50 mm, Drehzahl 700—1000 min<sup>-1</sup>

Meßzylinder: 100 ml Glasmeßzylinder nach DIN

b) Bei einem Sedimentationsquotienten  $V_s/V$  kleiner als 0,8 wird das Schichtsilikat vor erneuter Prüfung nach a) wie folgt vorbehandelt:

20 g des Schichtsilikats werden in 500 ml entionisiertem Wasser unter Rühren 15 min lang dispergiert. Die Suspension wird anschließend über ein Papierfilter abfiltriert und der Filtrückstand zweimal mit 50 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Das Schichtsilikat aus dem Filtrückstand wird bei 125°C 2 Stunden lang getrocknet, danach in einer Reibschale verrieben und wie unter a) beschrieben, geprüft.

c) Wird nach der Vorbehandlung gemäß b) wiederum ein Sedimentationsquotient von  $V_s/V$  kleiner als 0,8 gefunden, so erfolgt eine weitere Vorbehandlung:

15 g des Schichtsilikats werden in 500 ml entionisiertem Wasser dispergiert und nach Zugabe von 5 g Soda 30 min lang intensiv gerührt. Die Abtrennung und Aufbereitung des Schichtsilikats wird, wie unter b) beschrieben, durchgeführt.

Beurteilung:

$V_s/V$	nach 20 Stunden
1.0	stabiles Gel
1.0-0.8	instabiles Gel
0.6-0.8	Sedimentbildung
<0.6	starke Sedimentbildung
$V_s$ = Sedimentvolumen (schichtsilikat-haltig)	
$V$ = Gesamtvolumen	

Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate sind unter anderem dadurch gekennzeichnet, daß sie ein beschränktes Quellvermögen in Wasser (16° dH und Raumtemperatur), bestimmt als Quotient des Sedimentvolumens ( $V_s$ )/Gesamtvolumen ( $V$ ) — nach vorheriger Behandlung mit überschüssiger Sodalösung und sorgfältigem Auswaschen — von kleiner als 0,6 und insbesondere kleiner als 0,4 besitzen. Die Bestimmung des Quotienten  $V_s/V$  verfolgt dementsprechend im Kurzverfahren gemäß den vorbeschriebenen Arbeitsschritten a) bis c), jedoch in umgekehrter Reihenfolge, ohne Ermittlung der zwischenzeitlich auftretenden entsprechenden Volumenquotienten. Lediglich in der abschließenden Ermittlung gemäß a) werden nach Aufschlammung von 10 g Schichtsilikat in 90 ml Wasser mit 16° dH und Raumtemperatur nach 20 Stunden stehen das Sedimentvolumen  $V_s$  bestimmt und der Quotient  $V_s/V$  errechnet.

In der nachfolgenden Tabelle sind Werte für die jeweils ermittelten Quotienten  $V_s/V$  an natürlichen und synthetischen beziehungsweise modifizierten natürlichen Smectiten mit entsprechenden Werten für Produkte der Erfindung zusammengestellt.

## Sedimentationsverhalten von Schichtsilikatsuspensionen

Schichtsilikat	Vorbehandlung	V <sub>1</sub> /V (nach 20 h)
natürliche Smectite:		
Aktiv-Bentonit B <sup>1</sup>	-	1.00
Ca-Bentonit <sup>1</sup>	-	0.42
Ca-Bentonit <sup>1</sup>	c	1.00
Dis-Thix-Extra <sup>2</sup>	-	1.00
synthetische Smectite:		
Laponite RD <sup>3</sup>	-	1.00
Hectorit, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -haltig	-	0.72
Hectorit,	b	1.00
erfindungsgemäßes Produkt 5, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -haltig	-	0.20
erfindungsgemäßes Produkt 5	b	0.25
erfindungsgemäßes Produkt 5 <sup>4</sup>	-	0.23
erfindungsgemäßes Produkt 8 <sup>4</sup>	-	0.27
erfindungsgemäßes Produkt 18 <sup>4</sup>	-	0.39

<sup>1</sup> Handelsprodukt der Fa. Erbslöh, Geisenheim/Rh.

<sup>2</sup> Handelsprodukt der Fa. Schwegmann, Bonn

<sup>3</sup> Handelsprodukt der Fa. Laporte Ind., England

<sup>4</sup> elektrolytfrei gewaschen

In den Rahmen der Erfindung fallen nicht nur die von Fremdsalzen und Alkaliüberschuß befreiten Schichtsilikate der zuvor gegebenen Definition. Für wichtige Ausführungsformen der Erfindung kann es im Gegenteil bevorzugt sein, daß die synthetischen, mischkristallinen, feinteiligen Materialien überschüssiges Alkali, das nicht in die Kristallstruktur eingebunden ist, enthalten und/oder in inniger Abmischung mit insbesondere wasserlöslichen Salzen vorliegen. Überschüssiges Alkali kann insbesondere Natriumhydroxid sein. Die gegebenenfalls in Abmischung vorliegenden wasserlöslichen Salze sind bevorzugt aus dem Herstellungsverfahren der neuen Schichtsilikate entstanden und dadurch zugegen. Hierbei kann es sich insbesondere um Alkalisulfate und/oder Alkalicarbonate handeln. Vorteile, die sich für den Einsatz solcher Stoffgemische ergeben, werden im nachfolgenden noch geschildert.

### Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate

Die Synthese von Schichtsilikaten, insbesondere von Hectoriten, ist in der Literatur vielfach beschrieben worden (H. Strese und U. Hoffmann, Z.Anorg.Allg.Chem. 247 (1941) 65—95; W.I. Grandquist und S.S. Pollack in "Clays and Clay Minerals" Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council Publ. 8 (1960) 150—169; DE-AS 16 67 502). Zur Herstellung der erfindungsgemäßen synthetischen, feinteiligen, wasserunlöslichen Schichtsilikate mit smectit-ähnlicher Kristallphase werden Natriumsilikatlösungen zusammen mit Oxiden, Hydroxiden und/oder wasserlöslichen Salzen von Magnesium sowie Aluminium und/oder Lithium in den Molverhältnissen des zu synthetisierenden mischkristallinen Schichtsilikats in wäßriger Lösung bzw. Aufschlämmung einer hydrothermalen Behandlung unterworfen. Vorzugsweise wird dabei in Gegenwart eines Alkaliüberschusses gearbeitet und insbesondere Natronlauge und/oder Soda als Überschußalkali eingesetzt. Vor der hydrothermalen Behandlung wird unter starkem Rühren ein Vorgemisch aus den einzelnen Komponenten hergestellt. Dieses kann in einem separaten Ansatzbehälter oder direkt im Autoklaven erfolgen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, eine wäßrige Magnesiumsalzlösung, zum Beispiel eine Magnesiumsulfat-, chlorid oder- hydroxidlösung, vorzulegen und in diese eine Wasserglaslösung, in der das Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O zwischen etwa 2,0 und etwa 3,7 liegt, einzurühren. Zuletzt werden Natronlauge und/oder Soda sowie Natriumaluminat — und/oder Lithiumsalzlösung zugesetzt. Die Lithium- und Aluminiumsalzlösungen können auch in fester Form zum Beispiel als Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat und Hydrargillit zugegeben werden. Es bildet sich eine feinteilige Suspension, deren Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt. Die nachfolgende hydrothermale Umsetzung des Reaktionsgemisches erfolgt im Autoklaven unter Rühren bei 150—250°C, vorzugsweise bei 170—200°C, bei einem der Reaktionstemperatur entsprechendem Gleichgewichtsdampfdruck. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 und 20 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Stunden. Reaktionstemperaturen zwischen 170 und 190°C mit Reaktionszeiten zwischen 4 und 6 Stunden werden beim hydrothermalen Prozeß besonders bevorzugt.

Gelbildung, Quellfähigkeit und Kationenaustauschvermögen der erfindungsgemäßen Schichtsilikate werden neben den Kristallisationsbedingungen im wesentlichen durch den Ansatz bestimmt. Nichtgelbildende Schichtsilikate können bei SiO<sub>2</sub>/MgO-Molverhältnissen von 1,2 bis 2,0 hergestellt werden. Mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>/MgO-Verhältnis ist der Na<sub>2</sub>O-Gehalt zu erhöhen, um eine gute Kristallisation zu gewährleisten. Bevorzugt werden Schichtsilikate mit Molverhältnissen im Ansatz von SiO<sub>2</sub>/MgO = 1,4 bis 1,7 und Na<sub>2</sub>O/MgO = 1,2 bis 1,4.

Das optimale Na<sub>2</sub>O/MgO-Verhältnis wird durch Variation der Natronlaugezugabe und Kontrolle des pH-Wertes ermittelt. Nach der Reaktion soll der pH-Wert in der Mutterlauge wenigstens 12 betragen und vorzugsweise zwischen 12,5 und 13,0 liegen. Die Kristallisation wird somit stets bei Na<sub>2</sub>O-Überschuß durchgeführt. Bei SiO<sub>2</sub>/MgO-Verhältnissen größer 1,4 und Na<sub>2</sub>O/MgO-Verhältnissen größer 1,3 bleibt ein geringer Anteil an Silikat in der Mutterlauge gelöst. Dieser Anteil kann etwa 3 bis 6% des eingesetzten Silikates betragen, so daß die gebildeten Schichtsilikate gegenüber dem Ansatz ein um diesen Anteil verringertes SiO<sub>2</sub>/MgO-Verhältnis



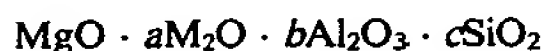
besitzen.

Das Kationenaustauschvermögen ist vom Aluminiumoxid- und Lithiumoxidgehalt abhängig: je größer deren Gehalt im Schichtsilikat ist um so größer ist das Austauschvermögen. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Molverhältnis im Ansatz soll 0,3 nicht überschreiten. Diese Begrenzung ist notwendig, um die Bildung von Sodalith und Zeolithen, insbesondere Zeolith P, zu unterdrücken. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate in Waschmitteln stören geringe Anteile dieser Kristallphasen jedoch nicht.

Für die Aufbereitung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate bestehen folgende Möglichkeiten:

- a) Das Gemisch der Reaktionsprodukte aus Feststoff und Mutterlauge wird ohne Abtrennung getrocknet. Das Endprodukt enthält dann neben Schichtsilikat vor allem Natriumsulfat, gegebenenfalls Soda, freies  $\text{Na}_2\text{O}$  sowie kleinere Anteile an löslichem Natriumsilikat und gegebenenfalls geringe Mengen an  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- b) Nachdem ein Teil der Mutterlauge zum Beispiel durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt worden ist, wird der Rückstand getrocknet. Im Produkt kommen die unter a) aufgeführten Bestandteile vor. Allerdings ist der Anteil an wasserlöslichen Bestandteilen geringer.
- c) Nach Abtrennen der Mutterlauge, z. B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren wird der Rückstand gründlich gewaschen und anschließend getrocknet. Es bleibt das Schichtsilikat zurück, das gegebenenfalls noch Sodalith oder Zeolithe enthält.
- d) Das Gemisch der Reaktionsprodukte wird vor der Weiterverarbeitung als Suspension gelagert.

Die nach a), b) oder d) aufbereiteten erfindungsgemäßen Schichtsilikate sind zur Verwendung als Waschmittelrohstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln besonders geeignet, da der vorhandene Alkaligehalt andere alkalische Komponente in der Waschmittelrezeptur einspart und sich der Natriumsulfatgehalt vorteilhaft auf die Dispergierfähigkeit des erfindungsgemäßen Schichtsilikats in der Waschflotte auswirkt. Die während der Aufarbeitung nach b) abgetrennte Mutterlauge kann als Waschalkali in das Waschmittel eingebracht werden. Sofern nach d) aufbereitete erfindungsgemäße Schichtsilikate in Waschmitteln Verwendung finden, werden möglichst hohe Feststoffgehalte im Ansatz bevorzugt. Bezogen auf die wasserfreie Formel



worin M Natrium oder eine Mischung aus Natrium und Lithium bedeutet und a, b und c eine Zahl in den oben genannten Bereichen darstellt, enthalten die Ansätze 50 bis 100 Mole  $\text{H}_2\text{O}$ . Geringere Wasseranteile erfordern während der hydrothermalen Behandlung ein intensives Rühren des Reaktionsgemisches, da die Viskosität zunächst stark ansteigt. Nach erfolgter Kristallisation sinkt auch bei höheren Feststoffgehalten die Viskosität soweit, daß für die Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches keine Probleme bestehen.

Die Charakterisierung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase erfolgt nach Abtrennung nach c).

#### Die Verwendung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate

Die neuen mischkristallinen Schichtsilikate sind überraschenderweise besonders befähigt, sowohl das Primärwaschverhalten als auch das Sekundärwaschverhalten von STP-armen und STP-freien Wasch- und Reinigungsmitteln — insbesondere Textilwaschmitteln — positiv zu beeinflussen bzw. zu verbessern. Besonders geeignet sind die neuen Schichtsilikate als Mischungsbestandteile für Systeme auf Basis von Zeolithen, insbesondere auf Basis von Zeolith NaA als Hauptbuilder-Bestandteil.

Die erfindungsgemäßen nichtquellenden Schichtsilikate können die eingangs genannten Co-Builder-Komponenten NTA und/oder HEDP teilweise oder vollständig ersetzen, gleichwohl werden hohe Aufhellungswerte bei einmaliger Wäsche und äußerst geringe Inkrustationswerte nach wiederholter Wäsche mit den entsprechenden Waschmitteln festgestellt.

Überraschenderweise wird in Gegenwart der erfindungsgemäßen Schichtsilikate mit reduziertem Quellvermögen auch das Primär- und Sekundärwaschverhalten solcher Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, signifikant verbessert, die Zeolith-frei sind und einen reduzierten Phosphatgehalt z. B. zwischen etwa 20 und etwa 25 Gew.% — bezogen auf das Waschmittel-Gesamtgewicht — besitzen.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Schichtsilikate kann in verschiedenartigster Weise erfolgen:

Die isolierten und durch Waschen gereinigten, von wasserlöslichen Anteilen befreiten Reaktionsprodukte der hydrothermalen Reaktion können als solche eingesetzt werden. Eine solche arbeitsaufwendige Reinigung der Produkte ist aber nicht notwendig, in bestimmten Ausführungsformen der Erfindung nicht einmal wünschenswert. So ist es möglich, die einfach durch Filtrieren oder Zentrifugieren erhaltenen Filterkuchen des Produktes aus dem hydrothermalen Reaktionsprozeß als Co-Builder-Komponenten in das Waschmittelgemisch einzusetzen. Schließlich ist es aber auch möglich, das gesamte Reaktionsprodukt aus der Verfahrensstufe der hydrothermalen Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate — das heißt diese Reaktionsprodukte zusammen mit der Mutterlauge aus ihrem Herstellungsverfahren — in das Waschmittel einzubringen.

Es können sich mit solchen Variationen wichtige Vorteile für die Waschmittelherstellung beziehungsweise für das Verhalten der erfindungsgemäßen Schichtsilikate im Waschprozeß ergeben.

So kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate eingesetztes überschüssiges Alkali unmittelbar als Waschalkali in das Waschmittel eingebracht werden und damit dessen getrennte Zugabe überflüssig machen. Gleichzeitig wird durch einen solchen Alkaliüberschuß die Kristallisation der Schichtsilikate im Verfahren ihrer hydrothermalen Herstellung beschleunigt. Entstehen die unlöslichen Schichtsilikate bei ihrer Herstellung in Abmischung mit anderen Reaktionssalzen, dann kann die gemeinsame Verwendung solcher gemischten Reaktionsprodukte von Vorteil sein. Begleitende Reaktionssalze können insbesondere Sulfate und/oder Carbo-

nate sein, die durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate als Reaktionsnebenprodukte anfallen. So kann beispielsweise Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat in inniger Abmischung mit den unlöslichen Schichtsilikaten vorliegen. In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung empfiehlt sich der unmittelbare Einsatz dieses Stoffgemisches. Hierdurch wird die Dispergierung der unlöslichen Reaktionsbestandteile in der Waschflotte letztlich beträchtlich erleichtert.

Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate mit deutlich verringertem Quellvermögen sind in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Textilwaschmitteln, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis etwa 20 Gew.% — bezogen auf das Waschmittel-Gesamtgewicht — enthalten.

Die Builderbestandteile, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Schichtsilikaten in Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein können, werden im folgenden näher beschrieben:

Als organische und anorganische Buildersubstanzen eignen sich schwachsaure, neutral oder alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die in der Lage sind, Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkali-Polyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat, neben den Alkaliortho- und Alkalipyrophosphaten von besonderer Bedeutung. Diese Phosphate können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner für Calciumionen ersetzt werden. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Aminopolycarbonsäuren wie zum Beispiel Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie höhere Homologe. Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren wie zum Beispiel Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die Stickstoff- und Phosphor-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind zum Beispiel Zitronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantricarbonsäure. Auch Ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind geeignet wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren, zum Beispiel Biscarboxymethylethylenglykol, Carboxymethoxybernsteinsäure, Carboxymethyltartronsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht zwischen 350 und etwa 1 500 000 in Form wasserlöslicher Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 175 000 und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Polyacrylsäure, Poly- $\alpha$ -Hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Vinylmethylether. Geeignet sind weiterhin die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure. Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich die in der DE-OS 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-A-Typ.

Die kationen-austauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, daß heißt, sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30  $\mu\text{m}$  auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Größe kleiner als 10  $\mu\text{m}$ . Ihr Calciumbindevermögen das nach den Angaben der DE-OS 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Geeignet ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die — auch als "Waschalkalien" bezeichneten — Alkalisalze der Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate und Silikate. Von den Alkalisilikaten sind die Natriumsilikate, in denen das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  zwischen 1 : 1 und 1 : 3,5 liegt, besonders bevorzugt.

Weitere Gerüstsubstanzen, die wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften meist in flüssigen Mitteln eingesetzt werden, sind die Salze der nichtkapilaraktiven 2 bis 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoessäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder der Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoffe geeignet.

Tenside, die als weitere essentielle Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sind, besitzen im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8—26, vorzugsweise 10—22 und insbesondere 12—18 C-Atomen oder um einen alkyларomatischen Rest mit 6—18, vorzugsweise 8—16 aliphatischen C-Atomen.

Als anionische Tenside sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfonate und der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate ( $\text{C}_9$ — $\text{C}_{15}$ -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren, z. B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären

Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1–6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkoholamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z. B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isethionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1–40, vorzugsweise 2–20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10–20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8–20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8–18, vorzugsweise 12–18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6–14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2–7 Ethylenglykol-etherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20–250 Ethylenglykolethergruppen und 10–100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1–10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N, N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N, N-bis (2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Tagalkyl-N, N-dihydroxyethylaminoxid.

Bei den zwitterionischen Tensiden handelt es sich bevorzugt um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem  $C_8$ – $C_{18}$ -Rest besteht und ein weiterer eine anionische, wasserlöslich machende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat; 3-(N-Tagalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis (2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat; 3-(N-Kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-ammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; Seifen der gesättigten  $C_{20}$ – $C_{24}$ -Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Bei den nichttensidartigen Schauminhibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasserunlösliche, meist aliphatische  $C_8$ – $C_{22}$ -Kohlenstoffreste enthaltende Verbindungen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind z. B. die N-Alkyl-aminotriazine, d. h. Umsetzungsprodukte von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2–3 Mol eines Mono- oder Dialkylamins mit im wesentlichen 8–18 C-Atomen im Alkylrest. Geeignet sind auch propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z. B. die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Melamin mit 5–10 Mol Propylenoxid und zusätzlich 10–50 Mol Butylenoxid sowie die aliphatischen  $C_{18}$ – $C_{40}$ -Ketone, wie z. B. Stearon, die Fettketone aus gehärteter Tranfettsäure oder Talgfettsäure, sowie ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb  $100^\circ\text{C}$  und Silikonölemulsionen auf Basis polymerer siliciumorganischer Verbindungen.

Als weitere Komponente können die Wasch- und Reinigungsmittel Schmutzträger enthalten, die den von den Fasern abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelantine, Salze und Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) und das -monohydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde Borate brauchbar, z. B. Perborax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ . Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ ), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- $\text{H}_2\text{O}_2$ - oder Melamin- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen sowie durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persäure Salze, wie z. B. Caroate ( $\text{KHSO}_5$ ), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25–10 Gew.-% einzuarbeiten. Als wasserunlösliche Stabilisatoren, die vorzugsweise 0,5–8 Gew.-% – bezogen auf die gesamte Waschmittelrezeptur – ausmachen, eignen sich die meist durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate. Als wasserlösliche Stabilisatoren, die vorzugsweise zusammen mit wasserunlöslichen vorhanden sind, eignen sich organische Schwermetallkomplexbildner, insbesondere solche vom Typ der oben beschriebenen Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren.



Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 80°C, insbesondere im Bereich von 40–60°C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Als Aktivatoren für in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen, sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen: N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine wie z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -ethylendiamin, N,N-Diacetyl-anilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierte Hydantoine, Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid, N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole wie z. B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid, O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine wie z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetylhydroxylamin, N,N'-Diacyl-sulfonylamide, wie z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfonylamid, und N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfonylamid, Triacylcyanurate, z. B. Triacetyl- oder Tribenzoylcyanurat, Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid, Zuckerester, wie z. B. Glucosepentaacetat, 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,4-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin, acylierte Glykolurile, wie z. B. Tetrapropionyl-glykoluril oder Diacetyl-dibenzoyl-glykoluril, diacylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin, Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat), Natriumsalze der p-(Ethoxycarbonyloxy)-benzoesäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z. B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyethoxycarbonyl-, die Acetylaminogruppe oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z. B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diethylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyethyl-2-benzimidazolyl)-ethylen und 1-Ethyl-3-phenyl-7-diethyl-amino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als wasserlösliche organische Lösungsmittel eignen sich die niederen Alkohole, Etheralkohole, Glykole oder Ketone mit 1–6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Methylglykol, Ethylenglykol, Butylglykol oder Aceton und Methylethylketon.

Die Zusammensetzung fertig formulierter, bei Temperaturen im Bereich von etwa 30 bis 100°C wirksamer Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Schichtsilikaten liegt im Bereich folgender allgemeiner Rezeptur:

Etwa 5 bis etwa 30 Gew.% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside  
0 bis etwa 60 Gew.% Alumosilikate  
0 bis etwa 30 Gew.% Phosphate  
etwa 5 bis etwa 30 Gew.% erfg. Schichtsilikate  
0 bis etwa 5 Gew.% weitere Komplexbildner für Ca  
0 bis etwa 50 Gew.% zur Komplexbildung nicht befähigte Gerüstsubstanzen  
0 bis etwa 50 Gew.% Bleichmittel sowie sonstige, meist in geringen Mengen in Textilwaschmitteln vorhandene Zusatzstoffe

Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, mit einem Gehalt an erfindungsgemäßem Schichtsilikat werden nach üblichen Standardverfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Sprühkühlung oder Granulation, hergestellt.

Sofern in den Beispielen nichts anderes angegeben ist, bezieht sich die %-Angabe immer auf Gew.%.

#### Beispiel 1

616 g Magnesiumsulfatheptahydrat wurden in 2 l entionisiertem Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren mit 755 g einer Natriumsilikatlösung umgesetzt, die 27 g SiO<sub>2</sub> und 8 g Na<sub>2</sub>O in 100 g enthielt. Es bildete sich eine feinteilige Suspension. Dieser Suspension wurde unter weiterem Rühren eine Lösung aus 404 g einer 50%igen Natronlauge, 1,5 l entionisiertem Wasser und 20,2 g Hydrargillit, der 63% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielt, zugegeben.

Die Suspension wurde anschließend in einem Rührautoklaven innerhalb von 20 min. auf 190°C aufgeheizt und 4 Std. lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 100°C wurde der Rührautoklav entleert und das entstandene Schichtsilikat von der Mutterlauge abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit entionisiertem Wasser auf dem Filter so lange gewaschen, bis im Waschwasser kein Sulfat mehr nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde der Filterkuchen im Umlufttrockenschrank bei etwa 100°C getrocknet.

Die Analyse des erfindungsgemäßen Produktes 1 ergab folgende Zusammensetzung (in Gew.%):  
MgO: 22,8%, Na<sub>2</sub>O: 5,7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3,2%, SiO<sub>2</sub>: 04,8%, H<sub>2</sub>O: 21,2%.  
Das Röntgenbeugungsdiagramm des Schichtsilikates zeigt breite Reflexe mit Maxima bei  $d$  (Å): 13,4; 4,5; 2,57 und 1,535.

### Beispiel 2

Es wurde das im Beispiel 1 beschriebene Syntheseverfahren angewandt. Die Reaktionstemperatur lag wiederum bei 190°C und die Reaktionsdauer bei 4 Stunden. Die Molverhältnisse im Ansatz wurden, wie in der Tabelle 1 angegeben, geändert. Die bei der Reaktion entstandenen Schichtsilikate wurden analog Beispiel 1 aufgearbeitet und nach dem Trocknen auf ihre Kristallphasen hin untersucht.

Tabelle 1

erfindungsgemäßes Schichtsilikat	Molverhältnis im Ansatz					Kristallphasen
	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
2	1.0	1.35	—	1.35	100	Schichtsilikat (mit geringer Kristallinität)
3	1.0	1.15	0.15	1.70	100	Schichtsilikat und sehr wenig Sodalith
4	1.0	1.30	0.30	2.00	100	Schichtsilikat und wenig Zeolith P
1	1.0	1.40	0.05	1.35	100	Schichtsilikat

### Beispiel 3

Die Herstellung weiterer Schichtsilikate erfolgte wie im Beispiel 1. Die Reaktionstemperatur lag bei 180°C. Die Reaktionsdauer wurde, wie in der Tabelle 2 aufgeführt, variiert. Es wurde im Ansatz mit höheren Feststoffkonzentrationen gearbeitet. Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes 10 wurde ein Drittel des Wassers durch die entsprechende Menge an Mutterlauge aus dem Reaktionsgemisch mit dem erfindungsgemäßen Produkt 9 ersetzt.

Nach dem Abtrennen der Mutterlauge wurde ein Teil des noch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Filterkuchens ohne Auswaschen getrocknet, ein anderer Teil sulfatfrei gewaschen und getrocknet. Nach röntgenographischen Untersuchungen bei allen diesen Proben bestand die kristalline Phase aus einem Schichtsilikat, dessen Strukturmerkmale denen glimmerartiger Schichtsilikate ähnlich war.

Die Analyse des ausgewaschenen und getrockneten erfindungsgemäßen Produktes 8 ergab folgende Zusammensetzung:

MgO: 22,8%, Na<sub>2</sub>O: 9,5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2,8%, SiO<sub>2</sub>: 48,2%.

Tabelle 2

erfindungs- gemäßes Schichtsilikat	Molverhältnis im Ansatz					Reaktions- dauer t (h)	Molverhältnis im sulfathaltigen, getrockneten Filterkuchen						Na <sub>2</sub> O-Molgehalt im sulfatfreien, getrock- neten Filterkuchen	40
	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>		
5	1.0	1.4	0.05	1.5	50	4	1.0	0.71	0.048	1.44	1.95	0.39	0.32	45
6	1.0	1.4	0.15	1.5	50	4	1.0	0.80	0.148	1.44	1.86	0.38	0.42	
7	1.0	1.4	0.05	1.35	50	4	1.0	0.67	0.050	1.28	1.29	0.37	0.30	
8	1.0	1.4	0.05	1.5	50	6.5	1.0	0.79	0.052	1.42	1.35	0.29	0.32	
9	1.0	1.4	0.05	1.5	50	4	1.0	0.79	0.048	1.45	1.51	0.42	0.37	
10	1.0	1.4	0.05	1.5	50	4	1.0	0.90	0.050	1.45	1.78	0.56	0.34	

### Beispiel 4

Die Synthesen wurden analog Beispiel 3 durchgeführt. Die schichtsilikathaltigen Reaktionsgemische werden — mit Ausnahme des Reaktionsgemisches, daß das erfindungsgemäße Produkt 12 enthält — ohne Abtrennen der Mutterlauge als Suspensionen in Waschmittelrezepturen eingearbeitet. Das Reaktionsgemisch mit dem erfindungsgemäßen Produkt 12 wird getrocknet und vor der Einarbeitung in Waschmittelrezepturen zur Verbesserung der Dispergierbarkeit mit Natriumalkylbenzolsulfonat (ABS) versetzt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

53,1 Gew.% erfindungsgemäßes Schichtsilikat;

44,2 Gew.% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

3,8 Gew.% ABS.

Tabelle 3 enthält Zusammensetzungen und Reaktionsbedingungen der Ansätze.

### Beispiel 5

Die Synthese des erfindungsgemäßen Schichtsilikates 17 wurde analog Beispiel 3 durchgeführt. Die Molverhältnisse im Ansatz sowie die Reaktionsbedingungen entsprechen dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat 8 in Tabelle 2. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Abtrennen der Mutterlauge getrocknet und in Waschmittelrezept-

turen eingearbeitet.

Tabelle 3

erfindungsgemäßes Schichtsilikat	Molverhältnis im Ansatz					Reaktionsbedingungen		
	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	T(°C)	t (h)	pH-Wert
11	1.0	1.4	0.05	1.5	50	180	4	12.9
12	1.0	1.4	0.05	1.4	50	180	4	12.7
13	1.0	1.4	0.05	1.5	50	180	6.5	12.9
14	1.0	1.4	0.05	1.5	50	180	6.5	12.9
15	1.0	1.35	0.05	1.5	50	180	6.5	12.7
16	1.0	1.3	0.05	1.5	50	180	6.5	12.6

#### Beispiel 6

Die Synthese des erfindungsgemäßen lithiumhaltigen Schichtsilikates 18 wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Anstelle des Hydrargillits wurde der Suspension Lithiumcarbonat zugesetzt. Im folgenden ist das Molverhältnis im Ansatz sowie das Molverhältnis nach dem Auswaschen und Trocknen des Schichtsilikates angegeben.

	MgO	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Molverhältnis im Ansatz	1.0	1.2	0.04	1.5	100
Molverhältnis nach dem Auswaschen und Trocknen	1.0	0.15	0.03	1.49	1,0

#### Beispiel 7

An einigen der zuvor beschriebenen Schichtsilikate sowie an handelsüblichen natürlichen Schichtsilikaten wurden Messungen zur Austauschkapazität und zum Quellverhalten durchgeführt. Die Untersuchungen zum Quellverhalten sollten am Beispiel von quartären Ammoniumverbindungen zeigen, ob Tenside in die Schichtsilikate eingelagert werden. Als Maß wurde die Aufweitung des Schichtabstandes bei der Einlagerung von Cetyltrimethylbenzylammoniumionen gewählt. Von den Schichtsilikaten wurden 5%ige wäßrige Suspensionen hergestellt. Die Suspensionen wurden auf 60°C aufgeheizt und unter kräftigem Rühren mit einer 35%igen Lösung von Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid versetzt. Bezogen auf 100 g des lufttrockenen Schichtsilikates wurden 0,12 Mole der quartären Ammoniumverbindung zugegeben. Danach wurde noch 30 Min. bei 60°C gerührt. Das Schichtsilikat wurde abfiltriert, mit heißem Wasser sulfatfrei gewaschen und anschließend bei 75°C getrocknet. Der Schichtabstand wurde mit röntgenographischen Methoden bestimmt.

Schichtsilikat	Austauschvermögen (meq/100 g)	Schichtabstand nach Einlagerung (nm)
Syntheseprodukte:		
1	67	<2,0 keine Aufweitung gegenüber der Na-Form
5	57	
6	100	
7	67	
8	67	
9	75	
10	54	
Bentonite:		
Dis-Thix-Extra <sup>1</sup>	82	3,62
Bentonit <sup>2</sup>	65	3,47

<sup>1</sup> Fa. Schwegmann, Bonn

<sup>2</sup> Fa. Süd-Chemie, München

#### Beispiel 8

Zur Bestimmung der Gelbildungseigenschaften wurden die sulfatfrei gewaschenen Schichtsilikate in Leitungswasser mit 16° dH dispergiert. Die Gelbildung wurde nach 2 Stunden durch Viskositätsmessungen nachgewiesen, die an homogenen, nicht abgesetzten Proben vorgenommen wurden. Die Messung erfolgte mit einem Brookfield-Viskosimeter mit Helipath-Stand bei 60 Umdrehungen/Minute (T = 20°C).

Schichtsilikat	Schichtsilikat-Gehalt im Gel (Gew.-%)	Viskosität (m Pa · s)	
Syntheseprodukte:			
1	10	keine Gelbildung	10
5	10		
6	10		
7	10		
8	10		
9	10		
10	10		
18	10		
Laponite RD <sup>1</sup>	10	festes Gel 40 000	15
Laponite RD <sup>1</sup>	2		
Bentonite:			
Dis-Thix-Extra <sup>2</sup>	10	50 000	20
Bentonit T <sup>3</sup>	10	8 800	
<sup>1</sup> Fa. Laporte Ind., London			
<sup>2</sup> Fa. Schwegmann, Bonn			
<sup>3</sup> Süd-Chemie, München			

## Beispiel 9

Es wurde eine phosphatfreie, zeolith-haltige Textilwaschmittel-Rezeptur mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Na-Alkylbenzolsulfonat 9,0%  
 Talgfettalkohol-14 EO 2,0%  
 Talgfettalkohol-5 EO 2,0%  
 gehärtete Fischöl/gehärtete Rüböl (50:50)- 3,4%  
 fettsäure-Na-Salz 3,4%  
 Wasserglas 2,5%  
 Zeolith 4A 35,0%  
 Natriumsulfat 13,4%  
 Natriumperborat 20,0%

Es wurden jeweils 10 Gew.% Schichtsilikat — bezogen auf die Waschmittelgesamtmenge — zugesetzt.

Die Waschversuche mit den Waschmitteln wurden an Baumwollgewebe in einer Modellwaschapparatur durchgeführt. Die Dosierung der Waschmittel betrug 7,5 g/l. Zur Messung der Inkrustation wurden 25 Wäschen bei einer Waschttemperatur von 90°C, einer Wasserhärte von 16°dH (Ca : Mg = 5 : 1) und einem Flottenverhältnis von 1 : 20 durchgeführt. Die Inkrustationsbestimmung erfolgte durch Veraschen des Gewebe. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Durch den Zusatz von Schichtsilikaten wird die Inkrustation nach 25 Wäschen verringert, wobei die erfindungsgemäßen Schichtsilikattypen besonders günstige Effekte aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Produkte 8 und 18 werden in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-freiem, trockenem Zustand in diese und die folgenden Waschmittelrezepturen eingearbeitet.

Tabelle 4

Inkrustation nach 25 Wäschen

Zusatz	Asche (%)
— ohne Zusatz	4,8
10% synth. Hectorit Laponite RD <sup>1</sup>	3,8
10% natürlicher Bentonit Dis-Thix-Extra <sup>2</sup>	3,8
10% erfindungsgemäßes Produkt 8	3,1
10% erfindungsgemäßes Produkt 18	3,1

<sup>1</sup> Fa. Laporte Ind., England

<sup>2</sup> Fa. Schwegmann, Bonn

## Beispiel 10

Zwei Waschmittel der nachfolgenden Zusammensetzungen wurden hergestellt:

	Rezepturbestandteil (%)	Waschmittel	10-1	10-2
5	Na-Alkylbenzolsulfonat		4,0	4,0
	Na-Talgfettalkoholsulfat		4,0	4,0
	C <sub>16-22</sub> -Fettsäure-Na-Salz		0,8	0,8
	Talgfettalkohol-5 EO		0,8	0,8
	C <sub>14-15</sub> -Oxoalkohol-7 EO		3,6	3,6
	Zeolith 4 A		25,0	25,0
10	Laponite RD		10,0	—
	erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8		—	10,0
	Natriumsilikat		2,75	2,75
	Magnesiumsilikat		0,7	0,7
	Na-HEDP*		0,8	0,8
15	Na-Carbonat		4,0	4,0
	Carboxymethyl-/Methylcellulose		0,8	0,8
	Natriumperborat-tetrahydrat		23,5	23,5
	Paraffin-Schauminhibitor		+	+
	Enzym		+	+
20	Wasser/Salze ad 100%			

\* Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

Mit diesen Waschmitteln wurde unter folgenden Bedingungen gewaschen:

Haushaltstrommelwaschmaschine Siemens Siwamat 570

25 2-Laugen-Kochwaschprogramm (90°C)

3,5 kg Beladung inkl. Testgewebe

1 mit Staub/Hautfett angeschmutztes Baumwollsträngchen (15 g)

16° dH-Stadtwasser

2 x 125 g Waschmittel

30 insgesamt 25 Wasch-/Trocknungscyclen

Nachfolgend sind die Aschegehalte in Prozent von mitgewaschenen Bleichnessel-Geweben nach 5 bzw. 25 Wäschen angegeben:

	% Asche	10-1	10-2
35	nach 5 Wäschen	0,6	0,3
	nach 25 Wäschen	1,8	0,6

40 Waschmittel 10-2 mit dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat führt zu deutlich geringeren Aschegehalten als Waschmittel 10-1 mit Laponite RD.

Die Remissionswerte an mitgewaschener Frottierware zeigen für Waschmittel 10-2 eine deutlich geringere Vergrauungstendenz:

	% R (Frottierware)	10-1	10-2
45	nach 25 Wäschen	77,7	81,3

## 50 Beispiel 11

Die Versuche zur Primärwaschkraft wurden in einem Launderometer unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Rezeptur und Dosierung:

55 Zeolith 4A 2,0 g/l

Schichtsilikat 1,0 g/l

Tensid 0,5 g/l (Na-Alkylbenzolsulfonat oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol + 5EO)

Temperatur: 90°C

Waschzeit: 30 min.

60 Wasserhärte: 16° dH (Ca : Mg = 5 : 1)

Anschmutzung: Staubhautfett auf Polyester-Baumwollgewebe (veredelt)

65 Die Waschkraft wurde durch Messung der Remissionswerte nach dem Waschprozeß ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Es ist jeweils die Differenz der Remissionswerte aus Waschversuchen in Gegenwart und Abwesenheit der Schichtsilikate angegeben. Es zeigt sich, daß sich die erfindungsgemäßen Schichtsilikattypen 8 und 18 vor allem in Gegenwart von nichtionischen Tensiden deutlich günstiger verhalten.

Tabelle 5:

Primärwaschkraft in Gegenwart von Schichtsilikaten

 $\Delta$  = Remission (mit Schichtsilikatzusatz) - Remission (ohne Schichtsilikat)

Schichtsilikat	Remissionswerte $\Delta$ (%) Na-Alkylbenzolsulfonat	C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol + 5 EO	
synth. Hectorit Laponite RD	+ 11,9	- 9,7	5
natürlicher Bentonit (Bentonit T)	+ 3,3	- 7,3	10
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 18	+ 12,4	- 2,5	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8	+ 12,2	- 1,1	

## Beispiel 12

15

Die Versuche zur Primärwaschkraft wurden in einem Lauderometer unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Rezeptur und Dosierung:

Zeolith 4A 2,0 g/l

20

Schichtsilikat, bezogen auf Aktivsubstanz 1,0 g/l

Tensid 0,5 g/l (C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol + 5EO oder C<sub>14/15</sub>-Oxalkohol + 7EO)

Temperatur: 60°C

Waschzeit: 30 min.

Wasserhärte: 16° dH (Ca : Mg = 5 : 1)

25

Anschmutzungen: SH-B Staubhautfett auf Baumwolle

SH-BV Staubhautfett aus Baumwolle (veredelt)

SH-PBV Staubhautfett auf Polyester-Baumwolle (veredelt)

SW-B Staubwollfett auf Baumwolle

Die als wäßrige Suspensionen eingesetzten erfindungsgemäßen Schichtsilikate besitzen folgende Zusammensetzung:

30

Produkt 11: 14,8 Gew.% Schichtsilikat; 12,3 Gew.% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>Produkt 13: 12,2 Gew.% Schichtsilikat; 10,2 Gew.% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die Waschkraft wurde durch Messung der Remissionswerte nach dem Waschprozeß ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Es ist jeweils die Differenz der Remissionswerte aus Waschversuchen in Gegenwart und Abwesenheit der Schichtsilikate angegeben. In Gegenwart der beiden nichtionischen Tenside zeigt sich deutlich die positive Wirkung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate an unterschiedlichen Anschmutzungen.

35

Tabelle 6:

40

Primärwaschkraft in Gegenwart von Schichtsilikaten

 $\Delta$  = Remission (mit Schichtsilikatzusatz) - Remission (ohne Schichtsilikat)

Schichtsilikat	Tensid	Remissionswerte $\Delta$ (%)		SH-PBV	SW-B	
		SH-B	SH-BW			
synth. Hectorit Laponite RD	C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol + 5 EO	- 10,8	- 10,9	- 5,0	- 7,7	
natürlicher Bentonit (Bentonit T)		- 3,8	- 1,9	+ 6,6	- 0,9	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8		+ 1,0	+ 0,9	+ 7,2	+ 1,2	50
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 11		+ 2,3	+ 3,7	+ 6,6	+ 3,6	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 12		+ 1,7	- 0,1	+ 4,6	+ 1,2	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 13		+ 2,3	+ 5,2	+ 6,0	+ 3,4	55
synth. Hectorit Laponite RD	C <sub>14/15</sub> -Oxoalkohol + 7 EO	- 0,1	- 6,7	- 8,4	- 7,0	
natürlicher Bentonit (Bentonit T)		+ 2,9	- 2,3	+ 0,9	- 0,8	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8		+ 4,0	+ 2,8	+ 3,5	+ 1,8	60
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 11		+ 3,7	+ 9,3	+ 7,2	+ 4,0	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 12		+ 3,7	+ 3,4	+ 4,9	+ 0,4	
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 13		+ 2,8	+ 8,2	+ 6,4	+ 2,1	65

## Beispiel 13

Die folgenden Waschmittel wurden hergestellt:



Rezepturbestandteil (%)	Waschmittel	13-1	13-2	13-3	13-4	13-5
Na-Alkylbenzolsulfonat		8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
5 Talgfettalkohol-5 EO		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Talgfettalkohol-14 EO		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Oleyl-Cetylalkohol-5,9 EO		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
10 C <sub>16-22</sub> -Fettsäure-Na-Salz		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Zeolith 4 A		25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8		-	10,0	-	-	-
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 17 <sup>1</sup>		-	-	10,0 <sup>2</sup>	-	-
15 Laponite RD		-	-	-	10,0	-
Dis-Thix-Extra		-	-	-	-	10,0
Natriumsilikat		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
20 Natriumcarbonat		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Carboxymethyl-/Methylcellulose		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Natriumperborat-tetrahydrat		22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
25 Silicon-Schauminhibitor		+	+	+	+	+
Natriumsulfat		21,0	11,0	11,0 <sup>3</sup>	11,0	11,0

Wasser/Salze ad 100 %

30 <sup>1</sup> Das erfindungsgemäße Schichtsilikat 17 wird als getrocknete Suspension eingesetzt, die 50 Gew.-% Schichtsilikat und 50 Gew.-% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält.

<sup>2</sup> bezogen auf Aktivsubstanz

<sup>3</sup> 10 Gew.-% werden durch das erfindungsgemäße Schichtsilikat in die Waschmittelrezeptur eingebracht.

Mit diesen Waschmitteln wurde unter folgenden Bedingungen Bleichnessel-Gewebe 25 mal gewaschen:

35 Launderometer (10 Stahlkugeln)  
 Flotte 1 : 12 (8,4 g Gewebe/100 ml)  
 30 Min. Waschzeit inkl. Aufheizen auf 90°C  
 21° dH-Wasser (Ca:Mg = 5 : 1) im Waschgang  
 16° dH-Wasser (Ca:Mg = 5 : 1) in vier Spülgängen  
 40 Waschmittel 7 g/l  
 Nach 25 Wasch-/Spülcyclen wurde verascht:

% Asche	13-1	13-2	13-3	13-4	13-5
45 nach 25 Wäschen	1,7	0,8	0,8	1,3	1,1

Waschmittel 13-2 und 13-2 mit erfindungsgemäßem Schichtsilikat zeigen eine starke Inkrustationsverringernng.

#### Beispiel 14

50 Die folgenden Waschmittel wurden hergestellt:

Tabelle 14

Rezepturbestandteil(%)	Waschmittel	14-1	14-2	14-3	14-4
Na-Alkylbenzolsulfonat		8,0	8,0	8,0	8,0
Talgfettalkohol-5 EO		2,4	2,4	2,4	2,4
60 Talgfettalkohol-14 EO		0,5	0,5	0,5	0,5
Oleyl-Cetylalkohol-5,9 EO		1,5	1,5	1,5	1,5
C <sub>16-22</sub> -Fettsäure-Na-Salz		0,8	0,8	0,8	0,8
65 Zeolith 4A		25,0	25,0	25,0	25,0
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8		-	10,0	-	10,0
Sokalan CP 5 <sup>1</sup>		2,0	2,0	-	-



(Fortsetzung)

Rezepturbestandteil(%)	Waschmittel	14-1	14-2	14-3	14-4	
Na-EDTMP <sup>2</sup>		-	-	0,5	0,5	5
Natriumsilikat		3,0	3,0	3,0	3,0	
Natriumcarbonat		5,0	5,0	5,0	5,0	
Carboxymethyl-/Methylcellulose		0,8	0,8	0,8	0,8	10
Natriumperborat-tetrahydrat		22,5	22,5	22,5	22,5	
Silicon-Schauminhibitor		+	+	+	+	
Natriumsulfat		13,0	3,0	14,5	4,5	15
Wasser/Salze ad 100 %						

<sup>1</sup> Handelsprodukt der BASF, Ludwigshafen: Na-salz einer mit Maleinsäure modifizierten Polyacrylsäure.

<sup>2</sup> Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure

Mit diesen Waschmitteln wurde Bleichnessel-Gewebe 25 mal unter den bei Anwendungsbeispiel 13 beschriebenen Bedingungen im Launderometer gewaschen und anschließend verascht:

% Asche	14-1	14-2	14-3	14-4	
nach 25 Wäschen	1,9	0,8	1,6	0,5	25

Wie Waschmittel 14-2 und 14-4 zeigen, ist das erfindungsgemäße Schichtsilikat auch in Gegenwart zusätzlicher Cobuilder wie Polycarboxylat oder Phosphonat inkrustationsinhibierend wirksam.

### Beispiel 15

Die folgenden phosphathaltigen Waschmittel wurden hergestellt:

Tabelle 15

Rezepturbestandteil (%)	Waschmittel	15-1	15-2	15-3	15-4	
Na-Alkylbenzolsulfonat		8,0	8,0	8,0	8,0	
Talgfettalkohol-5 EO		2,4	2,4	2,4	2,4	40
Talgfettalkohol-14 EO		0,5	0,5	0,5	0,5	
Oleyl-Cetylalkohol-5,9 EO		1,5	1,5	1,5	1,5	
C <sub>16-22</sub> -Fettsäure-Na-Salz		0,8	0,8	0,8	0,8	45
erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8		-	15,0	-	-	
Laponite RD		-	-	15,0	-	
Dis-Thix-Extra		-	-	-	15,0	50
Natriumtripolyphosphat		24,0	24,0	24,0	24,0	
Natriumsilikat		3,0	3,0	3,0	3,0	
Carboxymethyl-/Methylcellulose		0,8	0,8	0,8	0,8	55
Natriumperborat-tetrahydrat		22,5	22,5	22,5	22,5	
Silicon-Schauminhibitor		+	+	+	+	
Natriumsulfat		21,0	6,0	6,0	6,0	60
Wasser ad 100 %						

Die Primärwaschleistungen dieser Waschmittel wurde unter folgenden Bedingungen ermittelt:

Launderometer (10 Stahlkugeln)

Flotte 1 : 12 (8,4 g Gewebe/100 ml)

30 Min. Waschzeit inkl. Aufheizen auf 90° C

16° dH-Wasser (Ca : Mg = 5 : 1)

Waschmittel 7 g/l

Das Waschmittel 15-2 mit dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat liefert gegenüber den Waschmitteln 15-3

und 15-4 die eindeutig besseren Resultate, z. B.:

% Remission	15-1	15-2	15-3	15-4	LSD-Wert 90% Sicherheit)
Staub-Hautfett (auf veredelter Polyester/Baumwolle)	63,7	63,7	57,0	60,3	0,5
Staub-Hautfett (auf veredelter Baumwolle)	46,2	49,0	43,5	43,6	0,8
Rotwein (auf Baumwolle)	69,4	70,5	69,2	69,4	0,3

Mit den gleichen Waschmitteln wurde in einem Modellversuch der Einfluß auf die Aschebildung nach 25 Wäschen unter folgenden Bedingungen untersucht:

800 ml-Becherglas

Flotte 1 : 10 (Baumwollsträngchen, Bleichnessel)

21° dH-Wasser (Ca : Mg = 5 : 1)

Waschzeit: 15 Min. bei 95° C

Waschmittel: 7 g/l

3 x Spülen nach jedem Waschen

25 Wasch-/Spülcyclen

Die Bestimmung der Bleichnessel-Aschegehalte nach 25 Wäschen ergab folgende Werte:

% Asche	15-1	15-2	15-3	15-4
nach 25 Wäschen	7,7	5,6	6,5	7,2

Waschmittel 15-2, das das erfindungsgemäße Schichtsilikat enthält, zeigt demnach den günstigsten inkrustationsinhibierenden Einfluß.